

1402VIL2

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 40 37 875 A 1

②1 Aktenzeichen: P 40 37 875.8
②2 Anmeldetag: 28. 11. 90
②3 Offenlegungstag: 6. 6. 91

⑤1 Int. Cl.⁵:
B 32 B 27/06
B 32 B 31/28
C 08 J 5/12
B 44 C 1/02
B 41 M 1/28
// B 32B 15/08,
C 08L 27/12,
C 08J 5/12,
C 08L 79:08,81:08,
81:02,71:10,
G 01D 13/12

DE 40 37 875 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

30.11.89 JP P 1-312807 11.01.90 JP P 2-5512
23.08.90 JP P 2-223745

⑦1 Anmelder:

Sumitomo Electric Industries, Ltd., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,
Dipl.-Ing.Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.;
Klitzsch, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:

Yamada, Katsuya; Morita, Masahiro; Matsushita,
Nobutaka; Nishimura, Yoshichika; Matsuyama,
Fumio, Osaka, JP

⑤4 Mit Fluorharz überzogenes Material mit darauf angebrachten Markierungen

Es wird ein fluorharzüberzogenes Material mit darauf angebrachten Markierungen offenbart, welches ein Substrat umfaßt, das mit einer Fluorharz-Zusammensetzung überzogen ist, welche ein makromolekulares Material umfaßt mit einem Benzolring und wenigstens entweder einem Stickstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Carbonylgruppe in seiner Hauptkette, oder ein Substrat umfaßt, das mit dem makromolekularen Material überzogen ist, und bei dem das makromolekulare Material ferner mit einer Fluorharz-Zusammensetzung überzogen ist. Die Markierungen werden auf dem überzogenen Material angebracht durch Bestrahlen der überzogenen Oberfläche des überzogenen Materials mit elektromagnetischen Wellen, die eine Wellenlänge von 600 nm oder weniger aufweisen, um dadurch eine Veränderung der Farbe des makromolekularen Materials an den bestrahlten Stellen zu bewirken und eine Farbdifferenz zwischen den bestrahlten Teilen und unbestrahlten Teilen zu bilden.

DE 40 37 875 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein mit Fluorharz überzogenes Material mit darauf angebrachten Markierungen wie zum Beispiel Skalen, Mustern, Buchstaben usw. Mehr im einzelnen betrifft die Erfindung ein mit Fluorharz überzogenes Material, das Markierungen wie zum Beispiel Skalen, Muster, Buchstaben aufweist, welche darauf angebracht werden durch Bestrahlen des fluorharzüberzogenen Materials mit elektromagnetischen Wellen, um dadurch eine Veränderung der Farbe eines makromolekularen Materials zu bewirken, welches in einer Fluorharzzusammensetzung enthalten ist oder damit beschichtet ist.

Als Mittel zum Vorsehen der Zeichen von Skalen usw. auf fluorharzüberzogenen Materialien werden herkömmlich nur Mittel verwendet, welche den Schatten von Vertiefungen und Vorsprüngen nutzen, die physikalisch durch Pressen der überzogenen Materialien gebildet werden, das heißt, nur Mittel, die Preßmarkierungen verwenden.

Dies liegt daran, daß Fluorharze nichtklebrig sind und daher Markierungen wie Skalen usw. schwierig auf ihrer Oberfläche durch Drucken zu bilden sind. Selbst wenn Drucken vorgenommen werden könnte, würde die nichtklebrige Eigenschaft der bedruckten Teile vermindert. Dementsprechend würde, wenn die Fluorharze auf dem Gebiet der Küchengeräte wie zum Beispiel bei inneren Töpfen von Reiskochern verwendet werden, das unerwünschte Phänomen auftreten, daß Reis an den bedruckten Teilen haftet.

Aus diesem Grund werden Zeichen auf Küchengeräten wie beispielsweise Töpfen von Reiskochern völlig durch Preßmarkierungen gemacht. Diese Mittel bereiten jedoch ernsthafte Probleme.

Erstens werden die preßmarkierten Teile überzogener Materialien durch eine sehr hohe Krümmung deformiert, und Fluorharzüberzüge werden also gestreckt, so daß die Überzüge dazu neigen, daß sie an den Übergangflächen von dem Substrat abgeschält werden und/oder leicht feine Löcher, Risse usw. an den Überzügen gebildet werden und somit die Möglichkeit besteht, daß Wasser und gekochte Reissuppe durch die feinen Löcher oder Risse eindringt und die Korrosion von Substraten, das Abschälen der Überzüge, eine Verfärbung usw. verursacht werden. Zweitens sind Zeichenmarkierungen schwer zu sehen, da sie durch Schatten gebildet werden, der auf Vertiefungen und Vorsprüngen beruht.

In den letzten Jahren ist angestrebt worden, Reiskochern Mehrfachfunktionen zu geben. Dementsprechend wird an den inneren Töpfen von Reiskochern nicht nur eine Art von Markierung zum Kochen von Reis benötigt, sondern es werden auch viele Arten von Markierungen benötigt für Reis, der mit roten Bohnen, Reisschleim, klebrigem Reis usw. zu kochen ist, zum Beispiel drei oder vier Arten von Markierungen, und die Anzahl von Markierungen ist vergrößert worden, so daß die oben beschriebenen Probleme aktualisiert worden sind.

Ein Gegenstand der Erfindung ist die Lösung der beschriebenen Probleme des Standes der Technik.

Weitere Ziele und Wirkungen ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Die Erfindung betrifft ein fluorharzüberzogenes Material mit darauf angebrachten Markierungen, umfassend (1) ein Substrat, das mit einer Fluorharz-Zusammensetzung überzogen ist, welche ein makromolekulares Material umfaßt mit einem Benzolring und wenigstens entweder einem Stickstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Karbonylgruppe in seiner Hauptkette, oder (2) ein Substrat, das mit dem makromolekularen Material überzogen ist, und bei dem das obige makromolekulare Material ferner mit einer Fluorharz-Zusammensetzung überzogen ist. Die Markierungen werden auf dem überzogenen Material angebracht durch Bestrahlen der überzogenen Oberfläche des überzogenen Materials mit elektromagnetischen Wellen, die eine Wellenlänge von 600 nm oder weniger aufweisen, um dadurch eine Veränderung der Farbe des makromolekularen Materials an den bestrahlten Stellen zu bewirken und eine Farbdifferenz zwischen den bestrahlten Teilen und unbestrahlten Teilen zu bilden.

Der hier verwendete Begriff "Markierung" umfaßt Skalen, Muster, Buchstaben und dergleichen.

Die Fig. 1 und 2 zeigen jeweils einen schematischen Schnitt einer typischen Ausführungsform eines fluorharzüberzogenen Materials gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung.

Eine erste Ausführungsform der Erfindung betrifft ein fluorharzüberzogenes Material mit darauf angebrachten Markierungen, welches gekennzeichnet ist durch ein Substrat, das mit einer Fluorharzzusammensetzung überzogen ist, welche ein makromolekulares Material umfaßt mit einem Benzolring und wenigstens entweder einem Stickstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Karbonylgruppe in seiner Hauptkette, wobei die Markierungen auf dem überzogenen Material angebracht werden durch Bestrahlen der überzogenen Fläche des überzogenen Materials mit elektromagnetischen Wellen, die eine Wellenlänge von 600 nm oder weniger aufweisen, um dadurch eine Veränderung der Farbe des makromolekularen Materials bei bestrahlten Teilen zu bewirken und eine Farbdifferenz zwischen den bestrahlten Teilen und unbestrahlten Teilen zu bilden.

Diese erste Ausführungsform der Erfindung umfaßt folgende bevorzugte Ausführungsformen:

(a) In dem fluorharzüberzogenen Material mit darauf gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung angebrachten Markierungen wird das Substrat vorher mit aus Vertiefungen und Vorsprüngen bestehenden Markierungen versehen, welche durch Pressen gebildet werden, und eine Farbänderung zur Anzeige der Markierungen wird durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen auf den aus Vertiefungen und Vorsprüngen bestehenden Markierungen bewirkt oder nicht.

(b) In dem fluorharzüberzogenen Material mit darauf gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung angebrachten Markierungen ist das makromolekulare Material ein Polyimid-Polymer.

(c) In dem fluorharzüberzogenen Material mit darauf gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung angebrachten Markierungen ist das makromolekulare Material ein Polyamid-imid.

(d) In dem fluorharzüberzogenen Material mit der darauf gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung angebrachten Markierung weist das Substrat an seiner Oberfläche Verankerungsvertiefungen und -vorsprünge auf, auf welche die Fluorharzzusammensetzung aufgebracht wird.

In der ersten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Gehalt des makromolekularen Materials mit einem Benzolring und wenigstens entweder einem Stickstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Carbonylgruppe in seiner Hauptkette im allgemeinen von 0,5 bis 25 Gewichts-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gewichts-% und eher vorzuziehen von 1 bis 3 Gewichts-% auf der Grundlage der Gesamtmenge der Fluorharzzusammensetzung.

Die Dicke der Fluorharzzusammensetzung-Schicht beträgt vorzugsweise von 5 bis 50 μm und eher vorzugsweise 10 bis 40 μm .

Eine zweite Ausführungsform der Erfindung betrifft ein fluorharzüberzogenes Material mit darauf angebrachten Markierungen, welches gekennzeichnet ist durch ein Substrat, das überzogen ist mit einem makromolekularen Material mit einem Benzolring und wenigstens entweder einem Stickstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Carbonylgruppe in seiner Hauptkette, und das ferner auf dem makromolekularen Material überzogen ist mit einer Fluorharzzusammensetzung, wobei die Markierungen auf dem überzogenen Material angebracht werden durch Bestrahlen der überzogenen Fläche des überzogenen Materials mit elektromagnetischen Wellen, die eine Wellenlänge von 600 nm oder weniger aufweisen und dadurch eine Farbänderung des makromolekularen Materials bei bestrahlten Teilen zu bewirken und eine Farbdifferenz zwischen den bestrahlten Teilen und unbestrahlten Teilen zu bilden.

Diese zweite Ausführungsform der Erfindung umfaßt die folgenden Ausführungsformen:

(e) In dem fluorharzüberzogenen Material mit darauf gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung angebrachten Markierungen wird das Substrat vorher mit aus Vertiefungen und Vorsprüngen bestehenden Markierungen versehen, welche durch Pressen gebildet werden, und eine Farbänderung zur Anzeige der Markierungen wird durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen auf den aus Vertiefungen und Vorsprüngen bestehenden Markierungen bewirkt oder nicht.

(f) In dem fluorharzüberzogenen Material mit darauf gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung angebrachten Markierungen ist das makromolekulare Material ein Polyimid-Polymer.

(g) In dem fluorharzüberzogenen Material mit darauf gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung angebrachten Markierungen ist das Material ein Polyamid-imid.

(h) In dem fluorharzüberzogenen Material mit darauf gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung angebrachten Markierungen weist das Substrat an seiner Oberfläche Verankerungsvertiefungen und -vorsprünge auf, welche mit dem makromolekularen Material überzogen werden, und das makromolekulare Material wird auf das Substrat in einer derartigen Dicke aufgebracht, daß die Verankerungsvertiefungen und -vorsprünge im wesentlichen nicht verlorengehen.

(i) In dem fluorharzüberzogenen Material mit darauf gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung angebrachten Markierungen enthält die Fluorharzzusammensetzung das makromolekulare Material.

In der zweiten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Dicke der Schicht des makromolekularen Materials mit einem Benzolring und wenigstens entweder einem Stickstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Carbonylgruppe in seiner Hauptkette im allgemeinen von 0,025 bis 12,5 μm , vorzugsweise von 0,025 bis 2,5 μm und eher vorzugsweise von 0,05 bis 0,75 μm , und die Dicke der Fluorharzzusammensetzung-Schicht beträgt allgemein von 5 bis 50 μm und vorzugsweise von 10 bis 40 μm . In dem Fall, in welchem die Fluorharzzusammensetzung das makromolekulare Material enthält, beträgt der Gehalt des makromolekularen Materials vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gewichts-% und eher vorzugsweise von 0,5 bis 1 Gewichts-% auf der Grundlage der Gesamtmenge der Fluorharzzusammensetzung.

Die Erfindung wird nachfolgend im einzelnen erläutert.

Die Erfinder haben eifrig Untersuchungen zur Lösung der mit dem Stand der Technik verknüpften beschriebenen Probleme angestellt. Als Ergebnis hat sich herausgestellt, daß dann, wenn ein mit einem Fluorharz überzogenes Material, welches ein makromolekulares Material enthält mit einem Benzolring sowie wenigstens entweder einem Stickstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Carbonylgruppe in seiner Hauptkette, mit elektromagnetischen Wellen einer Wellenlänge von 600 nm oder weniger bestrahlt wird, eine Farbänderung der bestrahlten Teile bewirkt wird, ohne die physikalischen Eigenschaften wie zum Beispiel die Nichtklebrigkeit (non-tackiness) oder das Nichthaftvermögen der Oberfläche des fluorharzüberzogenen Materials zu mindern. Es hat sich auch herausgestellt, daß Skalen, Muster, Buchstaben usw. unter Nutzung dieses Phänomens angezeigt werden können, das heißt, einer Farbdifferenz zwischen dem bestrahlten Teil und dem unbestrahlten Teil. Die erste Ausführungsform der Erfindung ist auf der Grundlage dieses Befundes zustandegekommen. Da eine Farbänderung vorgenommen werden kann, ohne physikalische Eigenschaften wie zum Beispiel fehlendes Haftvermögen der Oberfläche usw. zu vermindern, können also Markierungen gemacht werden, ohne irgendwelche Merkmale des überzogenen Materials zu verschlechtern, und es können Markierungen erzielt werden, welche im Vergleich zu Preßmarkierungen leicht zu sehen sind.

Ferner haben die Erfinder herausgefunden, daß dann, wenn ein überzogenes Material, welches ein Substrat umfaßt, das beschichtet ist mit einem makromolekularen Material mit einem Benzolring und wenigstens entweder einem Stickstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Carbonylgruppe in seiner Hauptkette, und das darauf ferner überzogen ist mit einer Fluorharzzusammensetzung, bestrahlt wird mit elektromagnetischen Wellen einer Wellenlänge von 600 nm oder weniger, eine Farbänderung der bestrahlten Teile des makromolekularen Materials bewirkt wird, wodurch eine Farbdifferenz zwischen dem bestrahlten Teil und dem unbestrahlten Teil geschaffen werden kann und Skalen, Muster usw. angezeigt werden können. Die zweite Ausführungsform der Erfindung ist auf der Grundlage dieses Befundes zustandegekommen.

Die Fig. 1 und 2 zeigen jeweils eine schematische Schnittansicht einer Ausführungsform eines fluorharzüberzogenen Materials gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung (die elektromagnetische Wellenbestrahlung ist nicht gezeigt). In Fig. 1 bezeichnet das Bezugszeichen 1 ein Substrat mit Verankerungsvertiefungen und

-vorsprüngen, das Bezugszeichen 2 ist eine Polyamid-imid-Schicht mit Vertiefungen und Vorsprüngen, und das Bezugszeichen 3 ist Polytetrafluoräthylen (PTFE). In Fig. 2 bezeichnet das Bezugszeichen 4 ein Aluminiumsubstrat mit Verankerungsvertiefungen und -vorsprüngen, das Bezugszeichen 5 bezeichnet eine poröse Aluminat(Aluminiumoxid)-Schicht mit Vertiefungen und Vorsprüngen, das Bezugszeichen 6 bezeichnet ein Polyamid-imid, das in die Poren der porösen Aluminat-Schicht eingefüllt ist, das Bezugszeichen 7 bezeichnet PTFE.

In der zweiten Ausführungsform der Erfindung braucht die makromolekulare Materialschicht keine gleichmäßige Schicht zu bilden wie in Fig. 1, sondern kann irgendeine Form aufweisen, solange die Farbe des makromolekularen Materials mit bloßem Auge betrachtet gleichmäßig wird. Zum Beispiel kann das makromolekulare Material in die Poren des Substrats wie in Fig. 2 eingefüllt sein, und das makromolekulare Material kann teilweise an der porösen Oberfläche des Substrats haften.

Die zweite Ausführungsform der Erfindung unterscheidet sich von der ersten Ausführungsform der Erfindung darin, daß die makromolekulare Materialschicht zum Vorsehen von Markierungen und die Fluorharzschicht getrennt gebildet werden.

Insbesondere ist vorzuziehen, daß das Substrat zum Bilden der makromolekularen Materialschicht Verankerungsvertiefungen und -vorsprünge aufweist und die Beschichtung des makromolekularen Materials so ausgeführt wird, daß in der zweiten Ausführungsform Vertiefungen und Vorsprünge im wesentlichen nicht verloren werden.

Das Verfahren zum Vorsehen von Verankerungsvertiefungen und -vorsprüngen ist nicht besonders beschränkt, aber es wird die Verankerungswirkung vorgezogen, die eine Adhäsionskraft von 2 kg/cm oder mehr bildet, wenn Polytetrafluoräthylen überzogen wird. Im allgemeinen wird das chemische oder elektrochemische Ätzverfahren vorzugsweise verwendet, obwohl das physikalische Verfahren wie Sandstrahlen und Rasterstrahlen (grid blast) kombiniert verwendet werden können. Die Adhäsionskraft von 2 kg/cm oder mehr wird im allgemeinen nicht durch das physikalische Verfahren allein erzielt.

Durch Vorsehen von Verankerungsvertiefungen und -vorsprüngen kann das Fluorharz fest mit dem Substrat integriert werden durch die Verankerungswirkung an Vertiefungen und Vorsprüngen, die selbst nach der Bildung der makromolekularen Materialschicht erhalten bleiben. Folglich wird ein Klebemittel oder dergleichen nicht immer benötigt, und Formulierungen der Fluorharzzusammensetzung können frei gewählt werden entsprechend Merkmalen wie zum Beispiel der Nichtklebrigkeit der Oberfläche, dem Verschleißwiderstand usw., die ursprünglich für das fluorharzüberzogene Material benötigt werden.

Ferner kann die zweite Ausführungsform erzielt werden durch Einbauen des makromolekularen Materials in die Fluorharzzusammensetzung, um die Adhäsion zwischen dem makromolekularen Material und der Fluorharzzusammensetzung selbst dann zu verbessern, wenn das Substrat keine Verankerungsvertiefungen und -vorsprünge aufweist oder diese durch die Laminierung des makromolekularen Materials verloren sind.

In der ersten und der zweiten Ausführungsform können Preßmarkierungen in Verbindung mit den Zeichen oder Markierungen gemäß der Erfindung verwendet werden. Wenn Zeichen nur durch Preßmarkierung erhalten werden, sind tiefere Preßmarkierungen erforderlich, um Zeichen zu erhalten, welche viel leichter zu sehen sind. Tiefere Markierungen verursachen das Problem, daß die Merkmale des Überzugs stark gemindert werden, wie oben erwähnt. Wenn Markierungen mit einer Tiefe, welche die physikalischen Eigenschaften des Überzugs nicht mindert, in Verbindung mit den Zeichen gemäß der Erfindung verwendet werden, sind Zeichen zu erhalten, die viel leichter zu sehen sind, und Markierungen bleiben erhalten, selbst wenn der Überzug verschlissen ist.

Jedes herkömmliche makromolekulare Material mit einem Benzolring sowie wenigstens entweder einem Stickstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Carbonylgruppe in seiner Hauptkette kann als das Material verwendet werden, das in der Fluorharzzusammensetzung enthalten sein soll, welche in der Erfindung (erste Ausführungsform) verwendet wird, oder als das in der Erfindung verwendete Material, das auf das Substrat zu laminieren ist (zweite Ausführungsform). Beispiele für Materialien mit hohem Molekulargewicht umfassen Imidpolymere wie zum Beispiel Polyimide, Polyamid-imide, polyparabanische Säure und Polyäther-imide, Sulfonpolymere wie zum Beispiel Polysulfone, Polyäthersulfone und Polyarylsulfone sowie Polyphenylsulfid, Polyäther-ätherketone und Polyoxybenzoyl. Unter diesen Polymeren sind Polyimid-Polymere vorzuziehen, weil sie einen ausgezeichneten Wärmewiderstand aufweisen und eine Farbdifferenz leicht erzielt werden kann. Insbesondere werden Polyamid-imide bevorzugt.

Das Verfahren zum Bilden der makromolekularen Materialschicht ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel wird eine Lösung des makromolekularen Materials auf das Substrat aufgebracht und dann getrocknet, oder eine Lösung der Ausgangsmaterialien zum Bilden des makromolekularen Materials wird überzogen und getrocknet und wird dann mit Wärme zur Reaktion gebracht, um das makromolekulare Material zu formen, oder es wird eine wäßrige Dispersion des makromolekularen Materials überzogen und getrocknet und dann durch Erhitzung zur Schmelzklebung gebracht, oder es wird eine Schicht gebildet durch Bestäuben oder Aufbringen von Pulver des makromolekularen Materials und dann durch Erhitzung zur Schmelzhaftung gebracht.

Wenn ein Material, das mit einem das makromolekulare Material enthaltenden Fluorharz überzogen ist (erste Ausführungsform) oder das mit einem Fluorharz laminierte makromolekulare Material (zweite Ausführungsform) mit elektromagnetischen Wellen einer Wellenlänge von 600 nm oder weniger bestrahlt wird, absorbiert das makromolekulare Material in den bestrahlten Teilen elektromagnetische Wellen und wird modifiziert, und als Ergebnis wird eine Farbänderung bewirkt. Die Wellenlänge der elektromagnetischen Wellen variiert etwas je nach den molekularen Aufbauten der makromolekularen Materialien, insbesondere der Arten von Funktionsgruppen und Bindungen, welche elektromagnetische Wellen absorbieren, aber beträgt vorzugsweise 600 nm oder weniger und 200 nm oder mehr. Die bestrahlte Menge der elektromagnetischen Wellen beträgt vorzugsweise 0,5 Wh/cm² oder mehr und eher vorzugsweise 2 Wh/cm² oder mehr.

Beispiele für die Quelle der elektromagnetischen Welle, welche leicht zu handhaben sind, umfassen, aber sind

nicht beschränkt auf eine ultraviolette Lampe wie zum Beispiel eine Xenon-Lampe, eine Quecksilberdampf-
lampe und einen Laser. Ein Laser wird insbesondere vorgezogen, da Energie hoher Dichte leicht erhalten werden
kann, so daß das überzogene Material in kurzer Zeit behandelt werden kann. Jedes herkömmliche Fluorharz
kann in der Fluorharzzusammensetzung der Erfindung verwendet werden. Beispiele für Fluorharz, welches in
der Erfindung verwendet werden kann, umfassen Polytetrafluoräthylen (PTFE), Tetrafluoräthylen-Hexafluor-
propylen-Kopolymer (PEP), Tetrafluoräthylen-Perfluoroalkyl-Vinyläther (PFA), Äthylen-Tetrafluoräthylen-Ko-
polymer (ETFE), Polychlorotrifluoräthylen (PCTFE) und Äthylen-Chlorotrifluoräthylen-Kopolymer (ECTFE).

Die Fluorharze können verwendet werden in der Form von Harzpulver sowie einer wäßrigen Dispersion von
emulsionspolymerisiertem Fluorharz, einer Dispersion von Fluorharzpulver in einem wäßrigen Medium, einem
Organosol von Fluorharz und einer wäßrigen Emulsion von Organosol.

Das Verfahren zur Bildung der Fluorharzzusammensetzungsschicht ist nicht besonders beschränkt. Zum
Beispiel wird eine wäßrige Dispersion oder ein Pulver der Fluorharzzusammensetzung aufgebracht und ge-
trocknet und dann durch Erhitzung gesintert.

Wenn das Substrat keine Vertiefungen und Vorsprünge in dem Ausmaß aufweist, daß der Harzüberzug an
dem Substrat durch einen Verankerungseffekt gebondet werden kann, oder wenn Vertiefungen und Vorsprünge
durch das Laminieren des makromolekularen Materials im wesentlichen verloren sind, kann die Adhäsion an der
Übergangsfläche zwischen der makromolekularen Materialschicht und der Fluorharzschicht ungenügend sein,
und es kann ein Abschälen verursacht werden. In solche einem Fall können die makromolekulare Material-
schicht und die Fluorharzschicht fest aneinander gebondet werden, wenn das gleiche makromolekulare Material
wie das in der Materialschicht verwendete vorher mit der Fluorharzzusammensetzung gemischt wird. Dement-
sprechend kann ein Substrat verwendet werden, welches im wesentlichen keine Vertiefungen und Vorsprünge
aufweist, wie oben beschrieben.

In der Fluorharzzusammensetzungsschicht kann ein Pigment hinzugefügt werden. Zum Beispiel kann Kohlen-
stoff in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen zugefügt werden, Titanoxid kann in einer Menge von 0,1 bis 20
Gewichtsteilen zugefügt werden und Glimmer oder pigmentüberzogener Glimmer kann hinzugefügt werden in
einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile der Fluorharzzusammensetzung, vorausgesetzt,
daß die Gesamtmenge des Pigments vorzugsweise 20 Gewichtsteile oder weniger je 100 Gewichtsteile der
Fluorharzzusammensetzung beträgt.

Die Erfindung wird jetzt mehr im einzelnen erläutert anhand der folgenden Beispiele, welche jedoch nicht in
irgendeiner Weise als Beschränkung der Erfindung anzusehen sind.

Beispiel 1

(Erste Ausführungsform)

Die Oberfläche eines geätzten Aluminiumbleches wurde mit einer Fluorharzzusammensetzung überzogen,
die eine in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung aufweist. Nach Trocknen und Sintern wurde das resultieren-
de Blech formgepreßt, um einen Topf zu erhalten. Eine Maske aus Aluminium, aus welchem Buchstaben in das
Ausgangsteil gestanzt waren, wurde an den inneren Topf angelegt. Der Topf wurde dann etwa drei Stunden lang
mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt mit einer Wellenlänge von 300 bis 600 nm mit einer Leistungsdichte
von 100 mW/cm² von einer ultravioletten Lampe. Die bestrahlten Buchstabenteile erhielten eine weiße Silber-
farbe, während der Grund einen hellen bräunlichen Bronzeschimmer aufwies. Dementsprechend konnten die
Zeichen oder Markierungen von Buchstaben erhalten werden, welche leicht zu sehen waren. Es wurde keine
Veränderung in der Oberflächen-Nichtklebrigkeit verursacht.

Beispiele 2 und 3

(Erste Ausführungsform)

Die Oberfläche eines geätzten Aluminiumbleches wurde mit einer Fluorharzzusammensetzung überzogen,
welche eine in Tabelle 1 gegebene Zusammensetzung aufweist. Nach Trocknen und Sintern wurde das resultie-
rende Blech formgepreßt, um einen Topf zu erhalten. Eine Maske aus Aluminium, bei welcher Buchstaben in das
Rohteil gestanzt waren, wurde an dem inneren Topf angelegt. Der Topf wurde 15 Sekunden lang mit einem
Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 308 nm bei 100 W/cm² bestrahlt.

Die bestrahlten Buchstabenteile erhielten eine weiße Silberfarbe, während der Grund einen hellbraunen
Schimmer aufwies. Dementsprechend konnten die Zeichen von Buchstaben erhalten werden, welche leicht zu
sehen waren. Es wurde keine Veränderung in der Oberflächen-Nichtklebrigkeit bewirkt.

Tabelle 1

Zusammensetzung (Gewichts-%)

	Beispiel Nr.			Vergleich 2
	1	2	3	
PTFE	36	36	36	40
Glimmer (Mica)	2	—	—	2
Polyamid-imid	1	2	—	—
Polyäthersulfon	—	—	2	—
Kohlenstoff	1	1	1	1
Surfactant	7	7	7	7
(Polyoxyäthylen-Nonylphenyläther)				
Wasser	53	54	54	50

Vergleichsbeispiel 1

Die Prozedur von Beispiel 1 wurde wiederholt, abgesehen davon, daß die Bestrahlung mit infraroten Strahlen mit einer Wellenlänge von 3 bis 30 μm und 100 W etwa drei Stunden lang durchgeführt wurde. Keine Farbveränderung wurde beobachtet, und es konnten keine Zeichen von Buchstaben gemacht werden.

Vergleichsbeispiel 2

Die Behandlungsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, abgesehen davon, daß eine Fluorharzzusammensetzung mit einer in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung verwendet wurde. Keine Farbänderung wurde beobachtet, und die Zeichen von Buchstaben konnten nicht gemacht werden.

Beispiel 4

(Erste Ausführungsform)

Die Oberfläche eines Aluminiumbleches wurde elektrochemisch geätzt, um feine Vertiefungen und Vorsprünge an seiner Oberfläche zu bilden. Die Oberfläche des geätzten Aluminiumbleches wurde überzogen mit einer Fluorharzzusammensetzung, bestehend aus 36 Gewichts-% PTFE, 2 Gewichts-% Glimmer, 1 Gewichts-% Polyamid-imid, 1 Gewichts-% Kohlenstoff, 7 Gewichts-% eines Surfactant (Polyoxyäthylen-Nonylphenyläther) und 53 Gewichts-% Wasser. Das überzogene Aluminiumblech wurde durch Erhitzung bei 430°C zwanzig Minuten lang getrocknet und gesintert, um ein überzogenes Blech zu erhalten.

Das überzogene Blech wurde formgepreßt zu einem Topf. Eine Wasserniveaumarkierung wurde an seiner Seitenfläche preßmarkiert, um so einen Vorsprung von etwa 0,5 mm Höhe zur Kochseite hin zu erteilen. Eine Maske von Aluminium, aus dem das gleiche Muster wie die Wasserniveauskala in das Rohteil gestanzt war, wurde in engen Kontakt mit dem Wasserniveau-Skalenteil gebracht. Ferner wurden andere Teile vollständig mit einem Metallfilm bedeckt, so daß die Maske derart angelegt war, daß nur die Wasserniveauskala in der überzogenen Fläche des Topfes freigelegt war.

Der maskierte Topf wurde etwa drei Stunden mit einer ultravioletten Lampe (Wellenlänge: 200 bis 600 nm) bei einer Leistungsdichte von 10 mW/cm² bestrahlt.

Als die Maske entfernt war, wurde das Zeichen einer weißen Silberskala, welche leicht zu sehen war, nur an dem vorspringenden markierten Teil erhalten, während der Grund einen hellen bräunlichen Bronzeschimmer hatte. Es hat sich herausgestellt, daß der Skalenanzeigeteil eine gute Nichtklebrigkeit sowie einen guten Korrosionswiderstand aufwies.

Beispiel 5

(Zweite Ausführungsform)

Ein Aluminiumblech wurde elektrochemisch geätzt. Ferner wurde darauf eine Aluminiteschicht von etwa 0,5 μm Dicke gebildet. Seine Oberfläche wurde mit einer Lösung von einem Gewichts-% von Polyamid-imid in einer Flüssigkeitsdicke von etwa 30 μm überzogen. Das überzogene Blech wurde 30 Minuten bei 200°C getrocknet.

Die Oberfläche des resultierenden überzogenen Bleches wurde mit einer Fluorharzdispersion überzogen, bestehend aus etwa 60 Gewichts-% von PTFE, einem Surfactant und Wasser. Nach dem Trocknen wurde das überzogene Blech vier Minuten bei 420°C gesintert, um einen PTFE-Überzug von etwa 25 μm Dicke zu bilden.

Das resultierende fluorharzüberzogene Material wurde zu einem Topf formgepreßt. Der Fluorharzüberzug hatte eine gute Haftung und wurde nicht durch das Formpressen abgeschält.

Eine Maske aus Aluminium, aus welchem Buchstaben in das Rohteil gestanzt waren, wurde an die Innenwand des Topfes angelegt. Der Topf wurde etwa 60 Minuten lang mit ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von 200 bis 600 nm bei einer Leistungsdichte von 2 W/cm² bestrahlt.

Während der Grund hellbraun war, erhielten die bestrahlten Buchstabenteile eine weiße Silberfarbe, und es

konnten die Zeichen von Buchstaben erhalten werden, welche leicht zu sehen waren. Die Oberflächen-Nichtklebrigkeit war gut und unterschied sich nicht von der von natürlichem PTFE.

Beispiel 6

(Zweite Ausführungsform)

Ein Topf aus weißer Keramik, welche feine Vertiefungen und Vorsprünge aufwies, wurde mit einer Lösung von 2 Gewichts-% Polyamid-imid in einer Flüssigkeitsdicke von etwa 10 µm überzogen und 30 Minuten lang bei etwa 200°C getrocknet. Ferner wurde die überzogene Fläche mit einer Fluorharzdispersion überzogen, bestehend aus etwa 60 Gewichts-% PTFE, einem Surfactant und Wasser in einer Dicke von etwa 40 µm. Nach dem Trocknen wurde das überzogene Material 4 Minuten bei 420°C gesintert, um einen PTFE-Überzug von 25 µm Dicke zu bilden.

Eine Maske aus Aluminium, von welcher Buchstaben in ein Rohteil gestanzt waren, wurde an die Innenwand des Topfes angelegt. Der Topf wurde mit ultravioletttem Licht bestrahlt mit einer Wellenlänge von 200 bis 600 nm bei einer Leistungsdichte von 2 W/cm².

Während der Grund braun war, wurden die bestrahlten Buchstabenteile weiß, und es konnten die Zeichen von Buchstaben erhalten werden, welche leicht zu sehen waren. Die Oberflächen-Nichtklebrigkeit war gut wie in Beispiel 1.

Beispiel 7

(Zweite Ausführungsform)

Ein mechanisch gestrahltes Aluminiumblech wurde mit einer Lösung von 2 Gewichts-% Polyamid-imid in einer Dicke von etwa 10 µm überzogen und dann 30 Minuten lang bei etwa 200°C getrocknet. Das überzogene Blech wurde dann mit einer Fluorharzdispersion überzogen, bestehend aus etwa 60 Gewichts-% PTFE, etwa 4 Gewichts-% Polyamid-imid, einem Surfactant und Wasser in einer Dicke von etwa 30 µm. Nach dem Trocknen wurde das resultierende überzogene Material 5 Minuten bei 420°C gesintert, um einen Überzug von etwa 20 µm Dicke zu bilden.

Das resultierende Blech wurde zu einem Topf formgepreßt. Die Zeichen von Skalen wurden in der Form von Vertiefungen durch Preßmarkierungen gemacht. Der Topf ausschließlich der Markierungsteile wurde mit einer Maske aus Aluminium überdeckt und mit ultravioletttem Licht bestrahlt mit einer Wellenlänge von 200 bis 600 nm bei einer Leistungsdichte von 2 W/cm². Es konnten die Zeichen weißer Silberskalen in zurückspringender Form erhalten werden, welche leicht zu sehen waren.

Sämtliche in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendeten Substanzen waren die im Fachhandel erhältlichen.

Erfindungsgemäß können die Zeichen von Markierungen wie zum Beispiel Skalen, Muster, Buchstaben usw. gebildet werden, ohne eines der Merkmale des Fluorharzüberzuges des fluorharzüberzogenen Materials wie beispielsweise des inneren Topfes eines Reiskochgefäßes zu verschlechtern, und die Zeichen sind leicht zu sehen im Vergleich zu den herkömmlichen Preßmarkierungen. Dementsprechend kann die Erfindung allgemein dazu verwendet werden, um zum Beispiel Skalen und Betriebsanleitungen von Küchengeräten anzubringen und Muster davon zu bereiten.

Ferner ist die Gestalt des fluorharzüberzogenen Materials der Erfindung nicht auf die oben beschriebene Form beschränkt, sondern kann auf Fertigartikel wie zum Beispiel die inneren Töpfe von Reiskochgefäßen oder fluorharzüberzogenen Schichten angewendet werden.

Obzwar die Erfindung im einzelnen anhand spezieller Ausführungsformen beschrieben worden ist, ist es für den Fachmann offensichtlich, daß verschiedene Änderungen und Abwandlungen daran vorgenommen werden können, ohne von dem Gedanken und dem Rahmen der Erfindung abzuweichen.

Patentansprüche

1. Mit Fluorharz überzogenes Material mit darauf angebrachten Markierungen, gekennzeichnet durch ein Substrat, das mit einer Fluorharz-Zusammensetzung überzogen ist, welche ein makromolekulares Material umfaßt mit einem Benzolring und wenigstens entweder einem Stickstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Carbonylgruppe in seiner Hauptkette, wobei die Markierungen auf dem überzogenen Material angebracht werden durch Bestrahlen der überzogenen Oberfläche des überzogenen Materials mit elektromagnetischen Wellen, die eine Wellenlänge von 600 nm oder weniger aufweisen, um dadurch eine Veränderung der Farbe des makromolekularen Materials an bestrahlten Stellen zu bewirken und eine Farbdifferenz zwischen den bestrahlten Teilen und unbestrahlten Teilen zu bilden.
2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat Verankerungsvertiefungen und -vorsprünge an seiner Oberfläche aufweist, welche mit der Fluorharz-Zusammensetzung überzogen werden.
3. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat vorher mit aus Vertiefungen und Vorsprüngen bestehenden Markierungen versehen wird, welche durch Pressen geformt werden, und eine Veränderung der Farbe zum Anzeigen der Markierungen durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen auf den aus Vertiefungen und Vorsprüngen bestehenden Markierungen bewirkt wird oder nicht.
4. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das makromolekulare Material ein Polyimidpoly-

mer ist.

5. Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das makromolekulare Material ein Polyamidimid ist.

6. Mit Fluorharz überzogenes Material mit darauf angebrachten Markierungen, gekennzeichnet durch ein Substrat, auf das ein makromolekulares Material aufgebracht ist mit einem Benzolring und wenigstens entweder einem Stickstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Carbonylgruppe in seiner Hauptkette, und auf das ferner auf dem makromolekularen Material eine Fluorharz-Zusammensetzung aufgebracht ist, wobei die Markierungen auf dem überzogenen Material angebracht werden durch Bestrahlen der überzogenen Oberfläche des überzogenen Materials mit elektromagnetischen Wellen, die eine Wellenlänge von 600 nm oder weniger aufweisen, um dadurch eine Veränderung der Farbe des makromolekularen Materials an bestrahlten Stellen zu bewirken und eine Farbdifferenz zwischen den bestrahlten Teilen und unbestrahlten Teilen zu bilden.

7. Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat vorher mit aus Vertiefungen und Vorsprüngen bestehenden Markierungen versehen wird, welche durch Pressen geformt werden, und eine Veränderung der Farbe zum Anzeigen der Markierungen durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen auf den aus Vertiefungen und Vorsprüngen bestehenden Markierungen bewirkt wird oder nicht.

8. Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das makromolekulare Material ein Polyimidpolymer ist.

9. Material nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das makromolekulare Material ein Polyamidimid ist.

10. Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat (1) Verankerungsvertiefungen und -vorsprünge an seiner Oberfläche aufweist, auf welche das makromolekulare Material aufgebracht wird, und das makromolekulare Material auf das Substrat (1) in solch einer Dicke aufgebracht wird, daß die Verankerungsvertiefungen und -vorsprünge im wesentlichen nicht verloren werden.

11. Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluorharz-Zusammensetzung das makromolekulare Material enthält.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

—Leerseite—

Fig. 1

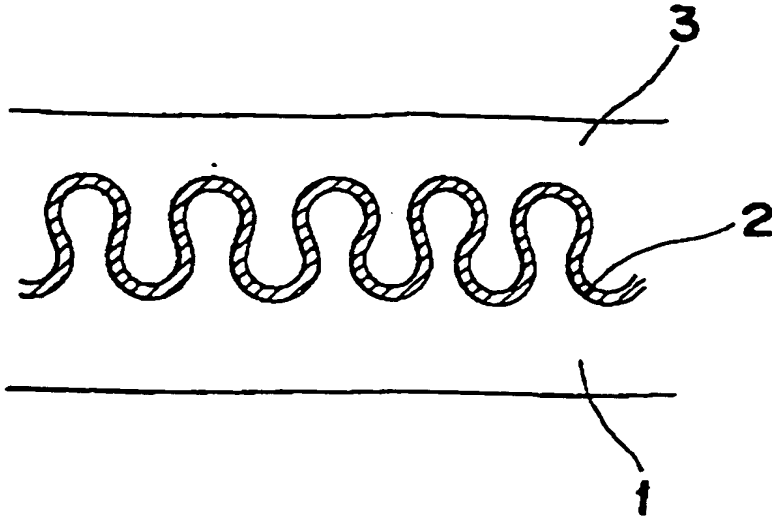


Fig. 2

